

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-97641

⑪ Int.Cl.⁴

B 01 J 20/10

識別記号

BCP

庁内整理番号

7106-4G

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 発癌性物質用吸着材

⑮ 特 願 昭60-237551

⑯ 出 願 昭60(1985)10月25日

⑰ 発 明 者 市 瀬 茂 男 豊橋市杉山町字知原12-1293

⑱ 発 明 者 水 崎 茂 暢 東京都港区本麻布3-7-10

⑲ 発 明 者 吉 田 大 輔 川崎市宮前区土橋7-25-43

⑳ 出 願 人 トピー工業株式会社 東京都千代田区四番町5-9

㉑ 出 願 人 日本たばこ産業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目2番1号
社

㉒ 代 理 人 弁理士 稲垣 仁義

明 細 書

1. 発明の名称

発癌性物質用吸着材

2. 特許請求の範囲

(1) 膨潤性合成雲母の層間イオンを、イオン交換法によりアルカリ土類金属若しくは他の金属イオンで置換してなる合成雲母置換体を主材とする発癌性物質用吸着材。

(2) 交換するイオンが、可溶性多核水酸化物イオンを形成するアルカリ土類金属若しくは他の金属イオンである特許請求の範囲第1項に記載の吸着材。

(3) 合成雲母置換体に更に熱処理を施してなる特許請求の範囲第2項に記載の吸着材。

(4) 原料として用いる膨潤性合成雲母が、 F_2 または $(OH)_2$ を結晶構成成分とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の吸着材。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は、膨潤性合成雲母の金属イオン置換体を主材とする発癌性物質用吸着材に関するものである。

「従来技術とその問題点」

動物が呼吸吸入したり、経口摂取したりすると悪性腫瘍を発生させる物質及び皮膚表面に長期にわたり繰り返し接触させると悪性腫瘍を発生させる物質を総称して、『発癌性物質』と呼んでいる。過去の幾多の研究の結果、このような発癌性物質が多数種類生活環境中に存在することが立証されている。

すなわち、動物実験による証明によると、皮膚癌を発生させるものとして、ベンゾ(α)ピレン、3-メチルコラントレン、9,10-ジメチル-1,2-ベンツアントラセンなどの多核芳香族炭化水素類が、また経口投与実験の結果肝癌その他の悪性腫瘍を発生させるものとして、o-アミノアゾトルエン及びp-ジメチルアミノアゾベンゼン(バタエロー)を初めとする各種アゾ化合物

、2-アセチルアミノフルオレンなどの各種芳香族アミン類とその誘導体、更にニトロソアミンなどが判明している。また上記の発癌性物質と併用すると、その発癌性を著しく促進するものとして、フェノバルビタール、フェノール、ウレタン等が知られている。特に人体に対してその発癌性が注目される物質としては、4-アミノビフェノール、2-ナフチルアミン、ベンジジン、ベンゾ(α)ピレンが有名である。多くの発癌性物質が加工食品の焼魚、ステーキ、ハンバーグ等の焼成食品や、紅茶、コーヒー等のカフェイン飲料及びブランドー、ウイスキー、ラム酒等のアルコール飲料や山菜ワラビ等の食品中に存在することが知られている。

従って、これら発癌性物質を効率良く除去する吸着材の開発が社会ニーズとして、切望されている。

しかしながら、一概に発癌性物質といってもその性質は千差万別であるから、これを吸着する吸着材としても吸着する発癌性物質によって、性能

低下し、依然として変異原である発癌性物質の活性物は残存することになる。

「問題点を解決するための手段」

本発明者等は、この点に着目し鋭意研究の結果、前記発癌性物質は、前記単一的な吸着方式では万能的に吸着させることは困難であるが、膨潤性を有する合成雲母の層間イオンを、イオン交換法により、アルカリ土類金属イオンまたは金属イオンの置換体とした化合物は、適正な熱処理条件による加工を施すことによって、水溶性有機物も非水溶性有機物も多面的に吸着し得ることを見出し、本発明に到達した。

このことを更に明らかにするため、本発明の原材料である合成雲母の構造と特性並びに該合成雲母に如何なる加工を施せば、前記発癌性物質を多面的に吸着する性能を有する吸着材が得られるかを説明する。

本発明吸着材の原料は、溶融合成法によって得られる膨潤性を示す合成雲母であり、いわゆる雲母構造を成し、無機質の層状構造を示す結晶体で

的に得失がある。現在、万能的に発癌性物質を吸着する吸着材の実例は殆ど見当たらない。

このことを実際の例を挙げて説明すると、セルローズはベンゾ(α)ピレンについては高い吸着性能を発揮するが、水溶性のトリプトファン熱分解物中の変異原物質TrpP2(3-アミノ-1-メチル5H-ピリド[4,3-b]インドール)に対しては、吸着能力は大幅に低下する。

食品中のものに対しての不活性化手段として亜硫酸塩類、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ硫酸カリウム、亜二チオン酸ナトリウム及び無水亜硫酸等の少量を添加し、

(SO_3^{2-})イオンの作用により不活性化することが提案されているが、元来これらの薬剤は、食品用の漂白剤、保存料及び酸化防止剤として既に使用されているので、自ずから添加量に許容限度があると共に、嗜好品に於いては味覚に影響を与える欠点もあった。上記薬剤は、不活性化の効果を期待するには、200~300ppmの量溶存させる必要があり、溶存濃度を稀薄化すれば不活性化の効果も

あり、一般にその結晶構造成分に-OH基を有しない点で天然物と異なる。即ち、天然物の-OHの結晶構造部分に相当するものが、Fによって構成されているのである。尚、近時に於いては、-OH型(フッ素の無い)合成雲母も試作され始めている。本発明に於いては、膨潤性合成雲母であれば、その結晶構造内に F_2 または $(\text{OH})_2$ のいずれを有するものでもよい。

このような、一連の合成雲母の基組組成を示性式的に示すと、次式(I)で表される一般式となる。

$$\text{X}_{0.2} \sim 1.0 \cdot \text{Y}_{2.0} \sim 3.5 \cdot \text{Z}_{4.0} \cdot 10 \cdot (\text{F}_2 \text{ または } (\text{OH})_2) \quad (1)$$

(式中、Xは層間イオンであって、 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Tl^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} からなる群から選ばれる1種または2種以上のイオンを表し、Yは八面体位置のイオンであって、 Mg^{2+} 、 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 及び Fe^{3+} からなる群から選ばれる1種または2種以上のイオンを

表し、そしてZは四面体位置のイオンであって、 Al^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 B^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 及びV $^{3+}$ からなる群から選ばれる1種または2種以上のイオンを表す。

第1図に、膨潤性合成雲母の一種であるナトリウムテニオライトの結晶の断面モデルを示す。式(1)で第1図に示すリチウムテニオライトを例示すれば、 $Li.Hg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ となる。

第1図に示すように、合成雲母の結晶単位層は、表面に SiO_2 の四面体が連なって平板を成しており、二枚の SiO_2 平板の間を $HgO.F_2$ を主成分とする八面体層が埋め合せた三層構造の結晶体である。この単位層の陰、陽電荷の総和値は、陰電荷が若干余るようになっており、この電荷を中和するために、結晶層間にアルカリイオンが配位して、何層もの層を積重ねた構造となっている。この層間のアルカリイオン(K^+ を除く)は、湿潤状態で水分子を層間に引込むので、湿潤状態で結晶は膨張する性質を示す。この現象を「水和膨潤」と言い

方を同時に吸着させる特性を付与させるのが望ましい。そこで、異性質の発癌性物質の代表例として、それぞれ「ベンズ(α)ピレン」及び「トリプトファン熱分解物質中のTrpP2」を選択して、この二者に対する各種置換体の熱処理条件と吸着率との関係を追求めた(実施例の結果を示す第2図及び第3図参照)。

上記実験の結果、「ベンズ(α)ピレン」に関しては、3価、4価の金属イオンの多核水酸化物イオンによる置換体が有効であり、合成雲母の種類によって若干特性的には異なるが、300℃～600℃の熱処理条件の領域に於いて高水準の吸着率を示すことが判明した。 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Hg^{2+} イオン置換体は、300℃～400℃の処理条件では吸着率は低く、800℃の処理を受けて非水溶性有機物に対する良い吸着率を示すようになる。

一方、「TrpP2」(水溶性)に対しては、金属イオン及びアルカリ土類金属イオンのいずれの置換体も300℃～400℃の熱処理温度で高い吸着率を示すが、700℃～800℃の熱処理温度では

、この層間に侵入した水分を「層間水」という。この層間水は、結晶水と異り自由にイオンを溶解し得る。また層間のアルカリイオンは、イオン交換性を有し、他の有機物を含めたカチオンとイオン交換により置き換えることができる。この性質を利用して、種々のカチオンを雲母の層間に入れた置換体をつくることことができる。

本発明の吸着材は、上記膨潤性の合成雲母の層間のアルカリイオンを、金属イオンやアルカリ土類金属イオンで置換する加工を施すことによって、製造することができる。特に多核水酸化物イオンを形成する2価、3価、4価の金属イオンで置換させると、置換体を形成させた後、適正な熱処理を加えることにより、種々の特性を示す「層間化合物による多孔体」となることが判明している。本発明者等は、このことを利用して非水溶性有機溶媒の高性能吸着材を得、既に特許出願している(特願昭59-187287号)。

しかしながら、「発癌性物質の吸着材」としては、水溶性の有機物質と非水溶性の有機物質の両

吸着率は大幅に低下する。

上記したように、吸着率が向上する原理は定かではないが、層間置換体が、200～300℃の熱処理を受ける過程で、脱水→多孔体化の変化を受け、急速に両物質に対する吸着親和力を増すものと推察される。特に、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} の置換体は、陽子供与体若しくは電子受容体として作用する固体酸を形成するため、多核芳香族塩基性炭化水素の吸着に於いて顕著な性能を示すと考えられる。更に加えて、脱水過程で形成される層間化合物の微細空隙は、水溶性の分解物質である変異原物質TrpP2に対しても「空隙内表面の吸着」を発揮する。しかしながら、固体酸をあまりに強固に形成する熱処理を施すと、水溶性物質の吸着性が低下してくる結果となるため、固体酸形成温度領域に於ける低温端側に熱処理条件をとどめておく必要がある。

本発明の吸着材の使用法は、既知の方法で良く、例えばカラムフィルター方式、濾紙に抄き込む方式、ティーバック方式等を用いればよく、こ

特開昭62-97641 (4)

のようにして、発癌性物質を効率良く吸着除去することが出来る。

「実施例」

次に実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例 1

合成雲母 Na-TS を 0.6% wt/vol で含有する懸濁水 2000 ml に、酸性硫酸チタン溶液 (2% Ti/1 濃度) 約 200 ml を攪拌下に添加し、ついで攪拌を続けながら、稀 NaOH 溶液及び稀 H_2SO_4 溶液を必要に応じ適宜添加し、 $PH=1.5 \sim 1.9$ に調節する。引続き約 30 分間攪拌を継続して、イオン交換による合成雲母のチタン多核水酸化物置換体の凝集物を得た。上澄液を捨棄し、濾過若しくは遠心分離 (3000 rpm, 30 分間) 等の手段によって、凝集状の置換体を単離する。この時置換体を再度酸性水に分散させて分離する方法を 1~2 回繰返して過剰のチタンイオンを洗浄除去した。このようにして得た置換体を 80~100℃ で一昼夜風乾させた後、凝集をほぐす程度に粉碎して、粉

sway, Luton, Bedfordshire, LU48EW 製) 粉体及び国産工業製「クニピア F」粉体は、 F_2 を結晶構造成分とする「ナトリウムヘクトライト ($Na_{1/2}Mg_2 \frac{1}{2}Li_{1/2}(Si_{40}O_{10})F_2$ (Na-HT と略記する)) と同構造のモンモリロナイト系膨潤性雲母に属する。

上記原料を使用し、実施例 1 と同様にして、層間置換体を製造した。但し、「ラポナイト」については、結晶構造の発達成長が劣るため、実施例 1 と同一操作による置換体の固液分離工程に於ける収率は、「ナトリウムヘクトライト」「クニピア F」の 5~10% 程度にとどまった。これら Ti 多核水酸化物置換体は、200℃ ~ 400℃ で 30 分間熱処理を施した後、発癌性物質の吸着試験用試料に供した。

実施例 4

(1) 吸着実験の方法

ベンズ (α) ビレン、Trp P2 の $0.2 \times 10^{-6} M$ 溶液 1 ml に、上記実施例 1~3 で得た試料を 10 mg 宛加え、時々振とうしながら、30 分間放置した。ついで、3000 r.p.m. で 10 分間の遠心分離を施し

状の置換体約 10 g を得た。この置換体を約 2 g 宛磁製ルッポに入れ、これを電子式温度調節機を備えたマッフル炉に移し、空気雰囲気中、所定の温度で約 30 分間ずつの熱処理を施した。熱処理を終了した粉体は、空气中で放冷した後、発癌性物質の吸着試験の試料に供した。

実施例 2

実施例 1 と同様の処理を実施することによって、置換イオンを Al^{3+} (塩化アルミニウム若しくは硝酸アルミニウム使用で $PH=3.5 \sim 3.8$ の条件)、 Zr^{2+} (オキシ塩化ジルコニウム使用で $PH=1.5 \sim 1.9$ の条件) または Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} (中性 PH 条件) とする多種類の置換体を得た。

また、膨潤性雲母の種類を変えることによって、多種類の雲母置換体を得た。これらは、それぞれ所定の熱処理を施して、発癌性物質の吸着試験用試料に供した。

実施例 3

$-(OH)_2$ を結晶構造成分とする市販の「ラポナイト」(Laporo Industries Limited P.O.Box 8, King

、上澄液を測定試料とした。

(2) ベンズ (α) ビレンの分析方法

試料液 0.2 ml にジメチルスルホキシド 0.2 ml を加え、蛍光分光光度計により、励起波長 368 nm に於ける蛍光波長 410 nm の蛍光強度を測定した。

(3) Trp P2 の測定方法

試料液 0.2 ml を使用し、サルモネラ・ティフイムリウム TA 98 株を用いる変異原性検定法 (エームス法) によって、ラット肝ホモジネート存在下で測定した。

(4) 吸着率の計算方法

ベンズ (α) ビレンの吸着率 = $\left[(A - \text{吸着剤添加溶液のベンズ (α) ビレンのピーク高さ}) / \text{吸着剤無添加溶液のベンズ (α) ビレンのピーク高さ} (A) \right] \times 100$

Trp P2 の吸着率 = $(B - \text{吸着剤添加溶液の His}^+ \text{変異コロニー数}) / \text{吸着剤無添加溶液の His}^+ \text{変異コロニー数} (B) \times 100$

(5) 結果

結果を第2図及び第3図に示す。

実施例5

①ナトリウムヘクトライト〔(F型)膨潤性雲母〕、②クニピアF〔精製天然モンモリロナイト、(OH型)膨潤性雲母〕及びラポナイト〔(OH)型膨潤性雲母〕の各々の多核水酸化物置換体に、300～400℃で30分間の熱処理を施した粉体20mgを採取し、この粉体3を第4図に示す硝子製のマイクロ漏斗1の脚部管2内に充填する。尚、図中4は硝子綿を示す。

漏斗上部から、ベンズ(α)ピレン、Trp P2の $0.2 \times 10^{-8}M$ 溶液2mlを滴下させながら加えて、充填カラムを通過させた。通過液をガラス皿に受けて集め、測定試料とし、実施例4の方法により吸着率を測定した。

結果は、①、②、③の各粉体とも、ベンズ(α)ピレン、Trp P2の両方に対し、99.5%以上の吸着率を示した。

実施例6

実施例5に使用した吸着材の発癌性物質に対す

る平衡吸着による吸着率の測定を、実施例4の方法により行った。但し、検出感度を良くするためTrpP-2の濃度を、 $2 \times 10^{-8}M$ (実施例4では $0.2 \times 10^{-8}M$) に上げたものを使用した。更に、吸着材の使用料を10mg/mlと5mg/mlとし、吸着材の使用料が1/2に減少した吸着率も測定した。熱処理条件は、380℃と500℃とした。結果を次表に示す。

表

試料 No.	種類	mg /ml	ベンズα ピレン吸 着率(%)	TrpP-2 吸着率 (%)
1 ※	ナトリウム ヘクトライ ト Ti	5 10	97.1 98.5	— 94.8
2 ◎	ナトリウム ヘクトライ ト Ti	5 10	96.5 98.0	— 98.2
3 ※	モンモリロ ナイト Ti	5 10	97.1 98.3	— 94.8
4 ◎	モンモリロ ナイト Ti	5 10	98.0 98.3	— 98.8

※印は380℃熱処理品、◎印は500℃熱処理品

上記結果より次のことが判明した。

(1) 雲母結晶構造が、F₂型であっても(OH)₂型であっても、結晶構造が同一であれば、吸着性能には殆ど差異がみられない。

(2) 10mg/ml、5mg/mlと吸着材の使用料を1/2に減じて、吸着能率の大幅な低下は認められず、良好な性能を示した。

(3) 熱処理を与えると、非親水性のベンズ(α)ピレン及び親水性のTrpP-2のいずれも高能率の吸着性能を示した。

「発明の効果」

以上述べた如く、本発明の吸着剤は、発癌性物質に対し多面的に高い吸着率を示す。例えば、膨潤性合成雲母のナトリウムテトラシリシクマイカまたは膨潤性OH型合成雲母のナトリウムヘクトライトの層間に、Al³⁺、Ti⁴⁺イオンを多核水酸化物イオンの状態の置換体とした後、空气中で200～300℃、15～30分間の条件で熱処理を施した

吸着剤は、『ベンズ(α)ピレン』及び『Trp P2』の両方の物質に対し、34~39%に及ぶ多面的な高吸着率を示した。これは、従来知られているシリカゲル、セルローズ、γ-アルミナ等にはみることのできない高性能のものであり、しかも非水溶性及び水溶性の両特性の発癌性物質を多面的に吸着する特性を有する。

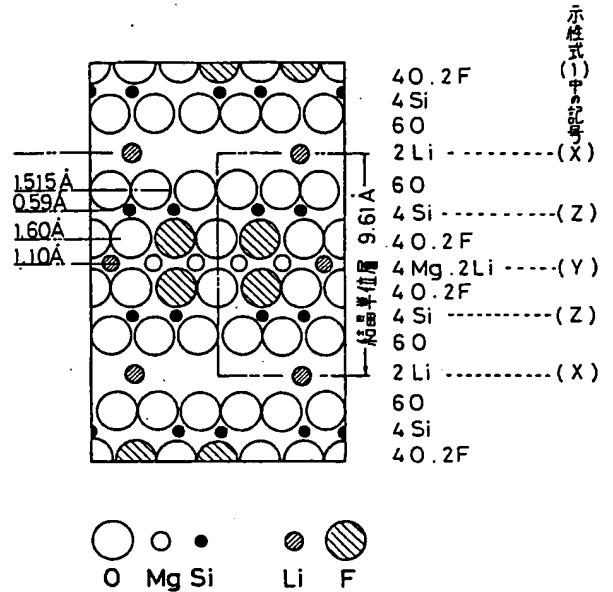
4. 図面の簡単な説明

第1図は、リチウムテニオライトの断面模型図

第2図及び第3図は、実施例の結果を示すグラフ

第4図は、吸着率の測定に使用したマイクロ漏斗の断面図である。

第 1 図

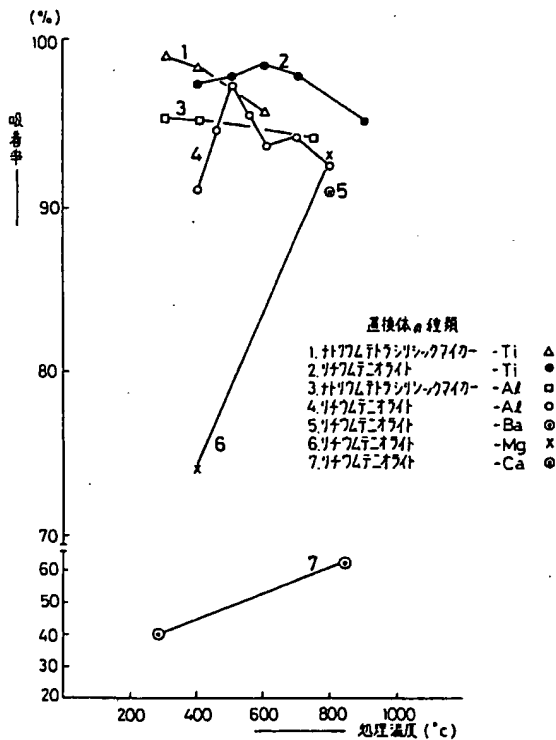


特許出願人 トビー工業株式会社

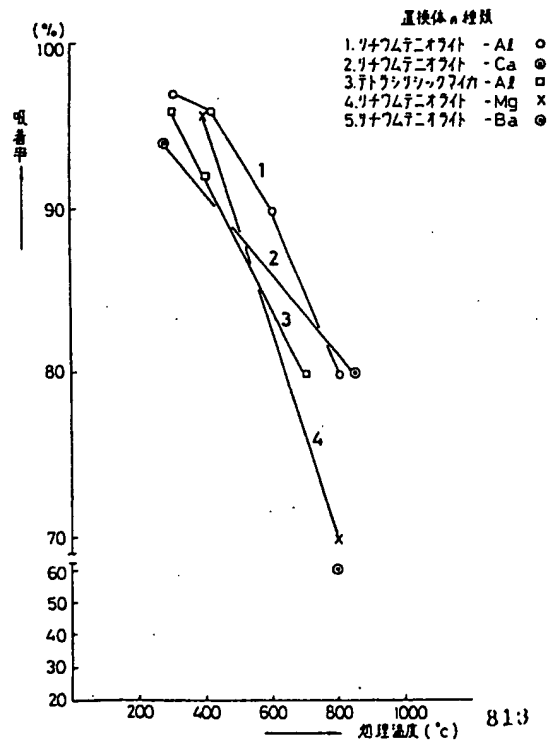
日本たばこ産業株式会社

代理人 弁理士 稲垣 仁 義

第 2 図



第 3 図



第 4 図

